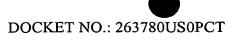
OT15 Rec'd FCT/PTO 13 JAN 2005



#### IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Patrick MOIREAU, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR03/02137

INTERNATIONAL FILING DATE: July 9, 2003

FOR: SIZING COMPOSITION FOR STAPLE GLASS YARN, PROCESS USING THIS

COMPOSITION AND RESULTING PRODUCTS

#### **REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119** AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY** 

<u>APPLICATION NO</u>

DAY/MONTH/YEAR

France

02 09368

18 July 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR03/02137. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

> Respectfully submitted, OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Attorney of Record

Registration No. 24,618

Surinder Sachar

Registration No. 34,423

Customer Number 22850

(703) 413-3000 Fax No. (703) 413-2220 (OSMMN 08/03)

**Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL** 

#### **PCT**

#### **NOTIFICATION RELATIVE** A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Destinataire:

SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien Lefranc F-93300 Aubervilliers **FRANCE** 

Date d'expédition (jour/mois/année) 17 octobre 2003 (17.10.03)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire PaC402044PCT	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR03/02137	Date du dépôt international (jour/mois/année) 09 juillet 2003 (09.07.03)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 18 juillet 2002 (18.07.02)

- La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication
- contraire consistant en un astérisque ligurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
- Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
- Un astérisque(\*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
- Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

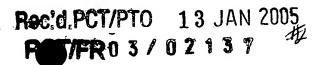
Date de priorité Demande de priorité n Pays, office régional ou Date de réception du office récepteur selon le PCT document de priorité 06 octo 2003 (06.10.03) 18 juil 2002 (18.07.02) 02/09368 FR

Fonctionnaire autorisé: Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 338.71.40

Nadine GANDY (Fax 338-87-20)

no de téléphone: (41-22) 338 8679





REC'D 0 6 GCT 2003

## BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION** 

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 JUIL 2003

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

**Martine PLANCHE** 

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS CONFORMÉMENT À LA RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE

SIEGE 26 bis, rue de Saint Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23

Best Available Copy







Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

èphone : 01 53 04 53 04 Télècopie : 01 42	94 86 54 Important! R	emplir impérativement la 2eme page.
		Car imprime est a religion displement a . The contract of the
EMISE DES HISCES   11 2002	MNPI	NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE
		A QUI LA CORRESPONDANCE DON ETRE ADRESSE
75 INPI PARIS F		CHOSSON Patricia et/ou MULLER René
02	09368	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		SAINT-GOBAIN RECHERCHE
4. *= community	0000	39 Quai Lucien Lefranc F-93300 AUBERVILLIERS
PAR L'INPI	. 2002	FRANCE
Vos références pour ce dossier		, Addition
(facultatif) PaC4 2002044 FR		1576
Confirmation d'un dépôt par té	lécopie 🔻 N° attribué p	par l'INPI à la télécopie
		e des 4 cases suivantes
NATURE DE LA DEMANDE		
Demande de brevet	X	
Demande de certificat d'utilité		
Demande divisionnaire		
	a hrovet initiale N°	Date/
	. 0,000.	Date / /
ou demande de certificat d	d'utilité initiale N°	
Transformation d'une demand	le de	Date/
brevet européen Demande de	brevet initiale No	
COMPOSITION D'ENSIM RESULTANTS	AGE POUR VERRANNE,	PROCEDE UTILISANT CETTE COMPOSITION ET PRODUITS
RESULTANTS  DÉCLARATION DE PRIORI	TÉ Pays ou org	anisation
RESULTANTS	Pays ou org	anisation / / N° vanisation
RESULTANTS  DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC	Pays ou org Date Date Pays ou org	anisation / / N° ganisation
RESULTANTS  DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date	anisation / / N° ganisation / / N°
RESULTANTS  DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC	Pays ou org Date Pays ou org Date FRANÇAISE Pays ou org	anisation / / N° ganisation / / N° ganisation / / N°
RESULTANTS  DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date Sil	anisation / / N°  canisation / / N°  canisation / / N°  canisation / N°  y a d'autres priorîtés, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
RESULTANTS  DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN DEMANDE ANTÉRIEURE	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date Sil	anisation / / N°  canisation / / N°  canisation / / N°  canisation / N°  y a d'autres priorîtés, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
RESULTANTS  DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date S'il  S'il	anisation / / N° ganisation / / N° ganisation / / N°
PESULTANTS  DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN DEMANDE ANTÉRIEURE  DEMANDEUR Nom ou dénomination socia	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date S'il  S'il	anisation / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
Prénoms	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date S'il  S'il	anisation / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN DEMANDE ANTÉRIEURE  DEMANDEUR Nom ou dénomination socia Prénoms Forme juridique	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date Siles SAINT-GO	anisation / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° y a d'autres priorîtés, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» DBAIN VETROTEX FRANCE S.A.
DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN DEMANDE ANTÉRIEURE Nom ou dénomination social Prénoms Forme juridique N° SIREN	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date S'il  S'il  SAINT-GO	anisation / / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» DBAIN VETROTEX FRANCE S.A.
DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN DEMANDE ANTÉRIEURE  DEMANDEUR Nom ou dénomination socia Prénoms Forme juridique	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date Sil Sil Sil Sil	anisation / / / N°  ganisation / / N°  ganisation / / N°  ganisation / / Sanisation / / Sanisation / Year a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»  y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»  DBAIN VETROTEX FRANCE S.A.
DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN DEMANDE ANTÉRIEURE Nom ou dénomination socia Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Adresse Rue	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date Silvante Silvante SAINT-GO	anisation / / / N°  canisation / / N°  canisation / / N°  y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»  y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»  DBAIN VETROTEX FRANCE S.A.  ue des Follaz
DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN DEMANDE ANTÉRIEURE Nom ou dénomination socia Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date Silver	anisation / / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» DBAIN VETROTEX FRANCE S.A.  ue des Follaz  CHAMBERY
DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN DEMANDE ANTÉRIEURE Nom ou dénomination socia Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Adresse Rue	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date Site Pays ou org Date Site Site Site Pays ou org Date Site Site Site Site Pays ou org Date Site Site Site Site Site Site Site Si	anisation / / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» DBAIN VETROTEX FRANCE S.A.  ue des Follaz  CHAMBERY
DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN DEMANDE ANTÉRIEURE Nom ou dénomination socia Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Adresse Rue Code posta	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date Sit Sit Sit Sit 130, Aven Pays ou org Date Sit Sit FRANÇAISE Pays ou org Date Sit Sit Sit FRANCE FRANCE FRANCE FRANCE FRANCE	anisation / / N°  ganisation / / N°  ganisation / N°  y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»  y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»  DBAIN VETROTEX FRANCE S.A.  ue des Follaz  CHAMBERY
DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN DEMANDE ANTÉRIEURE Nom ou dénomination socia Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Adresse Rue Code posta	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date Site FRANÇAISE Pays ou org Date Site Site Site Site 130, Aven Pays ou org Date Site Site 130, Aven Pays ou org Date Site Site Site Site Site Site Site Site	anisation / / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» DBAIN VETROTEX FRANCE S.A.  DBAIN VETROTEX FRANCE S.A.  CHAMBERY  6 82 00
DÉCLARATION DE PRIORI OU REQUÊTE DU BÉNÉFIC LA DATE DE DÉPÔT D'UN DEMANDE ANTÉRIEURE Nom ou dénomination socia Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Adresse Rue Code posta Pays Nationalité	Pays ou org Date Pays ou org Date Pays ou org Date Sile  FRANÇAISE Pays ou org Date Sile  S'ile  S'ile  S'ile  SAINT-GO  Pays ou org Date Sile  S'ile  SAINT-GO  Pays ou org Date Sile  S'ile  SAINT-GO  Pays ou org Date Sile  S'ile  S'ile  S'ile  S'ile  SAINT-GO  Pays ou org Date Sile  S'ile  S'ile  S'ile  S'ile  S'ile  SAINT-GO  PANCE  Française  SAINT-GO  PRANCE  Française  SAINT-GO  PRANCE  Française  SAINT-GO  PRANCE  Française  SAINT-GO  PRANCE  Française  SAINT-GO  PAYS OU ORG  S'Ile  S'Ile  SAINT-GO  PAYS OU ORG  SAINT-GO  PAYS OU ORG  S'Ile  SAINT-GO  PAYS OU ORG  SAINT-GO  PAYS OU ORG  PAYS OU ORG  S'Ile  SAINT-GO  PAYS OU ORG  S'Ile  SAINT-GO  PAYS OU ORG  PAYS OU ORG	anisation / / / N° ganisation / / N° ganisation / / N° y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» DBAIN VETROTEX FRANCE S.A.  DBAIN VETROTEX FRANCE S.A.  CHAMBERY  6 82 00



## BREV D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

#### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

#### 0209368

RÉSEIVÉ À L'INPI DATE						
LIEU						
N∘ D.	ENREGISTREMENT					
2	INAL ATTRIBUÉ PAR	L'INPI				DB 540 W /190600
	références p ultatif)	our ce dossier :	PaC4 200204	4 FR		
G	MANDATAIR	E				
	Nom		CHOSSON	CHOSSON		
	Prénom		Patricia			
	Cabinet ou So	ciété	SAINT-GOB	AIN	RECHERCHE	
	N °de pouvoir de lien contra	permanent et/ou ctuel	422-5/S.006			
	Adresse	Rue	39 Quai Lucie	en Le	franc	
		Code postal et ville	93300	AUI	BERVILLIERS	
	N° de télépho		01 48 39 59 5	1		
	N° de télécopi		01 48 34 66 9	6		
	Adresse électr	onique (facultatif)				
7 INVENTEUR (S)						
Les inventeurs sont les demandeurs		sont les demandeurs	Oui  Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée			
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement	Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)			
Établissement immédiat ou établissement différé		X X				
Paiement en deux versement Paiement échelonné de la redevance  Oui  Non		x versements, uniquem	ent pour les personnes physiques			
9	RÉDUCTION	DU TAUX	Uniquement pour les personnes physiques			
	<b>DES REDEVA</b>	NCES	Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)			
		Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):				
		utilisé l'imprimé «Suite», ombre de pages jointes				
100	OU DU MANI					VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
1	(Nom et qual	lité du signataire)				
Patricia CHOSSON Pouvoir nº 422-5/S.006		Supplied			l. Mariello	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

# COMPOSITION D'ENSIMAGE POUR VERRANNE, PROCEDE UTILISANT CETTE COMPOSITION ET PRODUITS RESULTANTS

La présente invention se rapporte au domaine des fils de verre dénommés verranne entrant dans la constitution de tissus notamment destinés à former des revêtements muraux. Elle concerne une composition d'ensimage pour verranne, le procédé utilisant cette composition et la verranne obtenue.

On appelle « verranne » les fils de verre discontinus obtenus par fibrage de verre en fusion à travers les orifices d'une filière.

La filière en question peut être alimentée indifféremment soit par des morceaux de verre, généralement sous forme de billes (procédé par « refusion »), soit par du verre fondu provenant d'un four (procédé « direct »). Le verre peut être du verre E, du verre C ou tout autre verre apte à subir l'opération de fibrage.

La verranne peut se présenter sous la forme d'un ruban, improprement appelé « mèche », qui est un ensemble continu sans torsion de fils de verre sensiblement parallèles maintenus par leur adhérence réciproque. La mèche résulte de l'assemblage de filaments discontinus entremêlés à l'aide d'une fausse torsion. Généralement, ce ruban est soit utilisé tel quel pour former la trame de certains types de tissus, soit retordu pour en faire un fil textile, soit coupé en éléments de longueur déterminée.

La fabrication de verranne peut être réalisée selon le procédé décrit par exemple dans la demande de brevet FR-A-2 817 548. Les filaments de verre fondu s'écoulant de la filière sont étirés et enroulés sous forme de nappe sur un cylindre situé sensiblement à la verticale de la filière. Après rotation du cylindre d'environ 270°, la nappe de filaments arrive au contact d'un racle qui la décolle de la surface du cylindre et coupe les filaments, puis ces filaments sont dirigés vers un dispositif oblong de forme conique comportant en son centre un fil d'âme qui se déplace d'une extrémité à l'autre du cône. Les filaments issus du cylindre s'enroulent autour du fil d'âme et forment une mèche qui, à la sortie du cône, est enroulée sur un bobinoir placé latéralement à l'élément oblong. Le fil d'âme donne de la résistance à la verranne lorsque cette dernière est sollicitée en traction : il peut être en verre ou mieux encore en matière plastique.

5

10

15

20

25

30

2

Sauf lorsqu'ils sont destinés à former de la bourre, les filaments, avant leur rassemblement sous forme de fils, sont revêtus d'une composition d'ensimage destinée à les protéger de l'abrasion qui se produit lors du frottement avec les organes des différents dispositifs mis en œuvre pour leur formation.

L'application de la composition d'ensimage est effectuée au moyen de dispositifs appropriés, tels que des buses de pulvérisation, des rouleaux enducteurs ou des pinceaux, généralement disposés en amont du dépôt des filaments sur le cylindre et en amont du racle.

5

10

15

20

25

30

Le rôle de l'ensimage est essentiel. En plus de sa fonction de protection contre l'abrasion, il permet d'associer la verranne avec des matières organiques et/ou inorganiques en facilitant notamment le mouillage et l'imprégnation de la mèche par ces matières. L'ensimage favorise aussi la liaison des filaments entre eux ce qui se traduit par une meilleure stabilité dimensionnelle du fil. Pouvoir disposer de tels fils présente un avantage lorsqu'on souhaite les utiliser dans conditions nécessitant des contraintes mécaniques fortes, par exemple pour des applications textiles.

On attend notamment d'un ensimage qu'il favorise le collage des filaments sur le cylindre d'étirement, permette d'obtenir une coupe franche par le racle et ne forme pas trop de « bourre », c'est-à-dire de filaments brisés qui en s'accumulant sur certains organes tels que les poulies en bloquent le fonctionnement. Une autre raison de vouloir limiter la bourre est qu'elle se disperse facilement dans l'air que les opérateurs sont susceptibles de respirer, ce qu'il est souhaitable d'éviter.

De manière générale, les compositions d'ensimage doivent aussi pouvoir résister au cisaillement induit par le passage des fils sur les dispositifs d'étirage et mouiller la surface des filaments, et ce, à des vitesses d'étirage élevées, de l'ordre de plusieurs dizaines de mètres par seconde. Elles doivent aussi ne pas conférer un caractère « glissant » pas trop prononcé pour que les bobines de verranne gardent leur stabilité dimensionnelle pendant le transport et le stockage, à savoir que les spires ne s'effondrent pas.

Les compositions doivent encore conserver leurs propriétés initiales dans le temps et leurs constituants doivent demeurer stables avant la dépose sur les filaments.

Les compositions d'ensimage usuelles qui conviennent à la production de verranne sont essentiellement à base d'huile(s) minérale(s), éventuellement en

3

combinaison avec des agents tensioactifs. Si l'huile permet de protéger efficacement de l'abrasion et participe à former une mèche ayant du gonflant (on parle aussi de « voluminisation »), elle apporte aussi du « glissant » aux filaments qui rend la mèche insuffisamment cohésive pour lui permettre d'être tissée dans de bonnes conditions, notamment parce qu'il y a formation de nœuds. Pour satisfaire aux conditions du tissage, il est en effet impératif que la mèche ait de la tenue, c'est-à-dire que les filaments qui la constituent puissent en quelque sorte s'accrocher les uns aux autres. La liaison des filaments doit demeurer souple afin que ceux ci restent libres dans une certaine mesure de se déplacer les uns par rapport aux autres lorsque des variations de tension importantes se produisent, et éviter ainsi une rupture brutale de la mèche. De manière générale, on peut considérer que plus la résistance à l'allongement d'une mèche est élevée, meilleure est l'aptitude au tissage.

5

10

15

20

25

30

La recherche d'une composition d'ensimage ayant de meilleures performances au tissage ne doit pas se faire au détriment des autres propriétés. Notamment, la composition doit rester apte à être appliquée par l'intermédiaire de buses de pulvérisation à air fonctionnant avec une pression d'environ 20 bars sans générer des gouttelettes trop fines susceptibles de former une sorte de brouillard. La présence de brouillard au voisinage des buses se traduit par une perte d'ensimage qui ne se dépose pas sur les filaments et une probabilité plus grande pour les opérateurs d'inhaler les produits en cause.

La présente invention a pour objet une composition d'ensimage apte à revêtir des fils de verre, en particulier sous forme de verranne, qui améliore leur résistance à la rupture en traction, et permet ainsi un meilleur tissage.

Un autre objet de l'invention concerne les fils de verre ensimés, en particulier sous forme de verranne, au moyen de la composition définie au paragraphe précédent, lesdits fils ayant, du fait d'un certain degré d'élasticité, une meilleure résistance à la rupture en traction ce qui autorise leur tissage à une vitesse plus élevée pour former notamment un revêtement mural du type toile à peindre.

La composition d'ensimage conforme à l'invention est constituée d'une solution qui se caractérise par le fait qu'elle contient au moins un acide gras renfermant au moins deux liaisons éthyléniques.

Dans la présente invention, on entend par « composition d'ensimage » une composition apte à être déposée sur des filaments de verre et à les protéger lors de leur élaboration, en particulier en vue d'obtenir une verranne. De manière générale, une telle composition se présente sous la forme d'une solution de viscosité inférieure ou égale à 120 x 10-3 Pa.s (120 cP) et elle comprend au moins un agent lubrifiant et éventuellement d'autres additifs par exemple un agent de couplage avec le verre, un agent textile ou un tensioactif. Dans le contexte de l'invention, la composition d'ensimage est substantiellement exempte d'eau c'est-à-dire qu'elle contient moins de 5 % d'eau, de préférence moins de 1 % et mieux encore n'en contient pas. En revanche, la composition peut contenir un ou plusieurs solvants organiques susceptibles d'être mis en œuvre pour solubiliser tout ou partie des composants entrant dans la composition de l'ensimage.

5

10

15

20

25

30

L'acide gras est choisi parmi les acides gras insaturés renfermant 10 à 24 atomes de carbone, et de préférence 14 à 22 atomes de carbone. Les acides gras à chaîne linéaire sont préférés.

Les acides gras insaturés répondent avantageusement à la formule générale suivante :

$$H_3C-A$$
  $CH_2-CH=CH$   $B-COOH$ 

dans laquelle A et B représentent une chaîne hydrocarbonée, et le nombre total d'atomes de carbone dans les chaînes A et B varie de 2 à 16.

Les acides gras particulièrement préférés renferment 18 à 22 atomes de carbone et satisfont à la formule ci-dessus dans laquelle :

 $A = -(CH_2)x$ , x étant un nombre entier variant de 0 à 6, de préférence égal à 0,3 ou 6,

$$B = -(CH_2)y^{-1}$$
, y étant un nombre entier variant de 2 à 11.

A titre d'exemples, on peut citer l'acide linoléique (acide cis,cis-9,12-octadécadiénoïque), l'acide linolélaïdique (acide trans,trans-9,12-octadécadiénoïque), l'acide  $\gamma$ -linolénique (acide 6,9,12-octadécatriénoïque), l'acide linolénique (acide trans,trans-9,12,15-octadécatriénoïque), l'acide  $\alpha$ -éléostéarique (acide cis,trans,trans-9,12,15-octadécatriénoïque), l'acide  $\beta$ -éléostéarique (acide trans,trans-9,12,15-octadécatriénoïque), l'acide cis,cis-11,14-éicosadiénoïque, l'acide cis,cis,cis-5,8,11-éicosatriénoïque, l'acide cis,cis,cis-8,11,

ici acpoi

5

10

15

20

25

30

cis, cis, cis-11,14,17-éicosatriénoïque, l'acide 14-éicosatriénoïque, l'acide cis,cis,cis,cis-5,8,11,14,17-éicosapentaénoïque (acide l'acide arachidonique cis, cis-13, 16-docosadiénoï que, l'acide l'acide 5.8.11,14-éicosatétraénoïque), cis, cis, cis, cis-7, 10, 13, 16-docosacis, cis, cis-13, 16, 19-docosatriénoï que, l'acide tétraénoïque. l'acide clupanodonique (acide 4,8,12,15,19-docosapentaénoïque) l'acide cis,cis,cis,cis,cis,cis,-7,10,13,16,19-docosapentaénoïque, l'acide cis,cis,cis,cis,cis,cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaénoïque et les mélanges de ces composés. A titre d'exemple de tels mélanges, on peut citer les acides gras naturels, en particulier l'acide linoléique et l'acide linolénique. On préfère l'acide linoléique.

Sans être lié par une quelconque explication, on pense que les doubles liaisons de l'acide gras réagissent avec l'oxygène de l'air et forment des produits de masse moléculaire plus élevée dotés de propriétés collantes permettant de faire adhérer les filaments entre eux et donc de donner de la cohésion à la mèche.

De manière générale, la teneur en acide gras insaturé dans la composition d'ensimage est supérieure ou égale à 5 %, de préférence supérieure ou égale à 8 %. Avantageusement, elle n'excède pas 60 % en poids et de préférence 40 %. De manière particulièrement préférée, la teneur en acide gras est comprise entre 10 et 30 %.

Selon une réalisation de l'invention, la composition d'ensimage comprend en outre au moins un polymère portant une ou plusieurs fonctions réactives hydroxy, époxy et/ou amine, et plus particulièrement ayant une masse moléculaire au moins égale à 300 et de préférence inférieure à 3000.

De préférence, les polymères précités renferment également une ou plusieurs doubles liaisons. La présence d'insaturations apporte le caractère élastomérique qui permet à la verranne d'avoir une certaine élasticité et donc d'avoir une meilleure résistance à la rupture en traction.

De manière avantageuse, on utilise les polymères renfermant une ou plusieurs fonctions réactives hydroxy ou époxy, de préférence en position terminale, par exemple les poly Bd<sup>®</sup> à terminaisons hydroxyles commercialisé par Atofina, et les polymères renfermant une ou plusieurs fonctions réactives amine, de préférence en position terminale, par exemple le poly Bd<sup>®</sup> diamine commercialisé par Atofina. Toutefois, il est à noter que ce dernier polymère donne une légère coloration jaune à la verranne et qu'il est aussi plus délicat à manipuler car plus sensible au gaz carbonique de l'air que les autres polymères.

Conformément à l'invention, la teneur en polymère précité peut représenter jusqu'à 40 % en poids de la composition d'ensimage, et de préférence elle varie de 5 à 30 %, et mieux encore de 8 à 25 %.

Selon le mode de réalisation préféré de l'invention, la composition d'ensimage comprend l'association d'acide linoléique et de polybutadiène renfermant des fonctions réactives hydroxy, de préférence en position terminale. Cette association permet d'obtenir des résultats particulièrement intéressants, notamment elle permet d'augmenter sensiblement la ténacité de la verranne, cette augmentation se faisant au cours du stockage des enroulements, sans étape de séchage comme cela est indiqué plus loin.

5

10

15

20

25

30

En plus des composés précités, la composition d'ensimage peut comprendre un ou plusieurs composants (ci-après désignés par additifs) qui confèrent à l'ensimage des propriétés particulières.

La composition selon l'invention peut ainsi comprendre un solvant dont le rôle consiste à adapter la viscosité aux conditions d'application. Ce solvant ne réagit pas avec les constituants de la composition d'ensimage et n'a pas non plus pour fonction de les solubiliser. A titre d'exemple, on peut citer la NMP (1-méthyl-2-pyrrolidinone) et les diesters méthyliques ou éthyliques d'acide adipique ou d'acide succinique. On préfère les esters précités notamment parce qu'ils ont bonne aptitude à « mouiller » le verre sans présenter de caractère nocif.

La quantité de solvant pouvant être utilisée peut représenter jusqu'à 30 % en poids de la composition d'ensimage. Cependant, on préfère limiter la teneur en solvant afin de s'affranchir du risque de variation de la concentration des différents constituants de la composition d'ensimage dû à l'évaporation induite par la température élevée nécessaire pour produire les filaments de verre. La présence de solvant(s) en quantité limitée ne nécessite pas de traitement particulier pour les éliminer.

La composition d'ensimage peut aussi comprendre à titre d'additif un agent de couplage permettant d'accrocher l'ensimage sur le verre.

L'agent de couplage est généralement choisi parmi les silanes tels que le gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane, le gamma-acryloxypropyltriméthoxysilane, le poly(oxyéthylène/oxypropylène) triméthoxysilane, le gamma-aminopropyltriméthoxysilane, le vinyltriméthoxysilane, le phényl-aminopropyltriméthoxysilane, le styrylamino-

5

10

15

20

25

30

éthylaminopropyltriméthoxy-silane ou le terbutylcarbamoylpropyl-triméthoxysilane, les siloxanes, les titanates, les zirconates et les mélanges de ces composés. On choisit de préférence les silanes.

La proportion d'agent(s) de couplage est généralement comprise entre 0 et 20 % en poids de la composition d'ensimage et de préférence entre 0 et 15 %. De manière générale, la composition d'ensimage ne contient aucun agent de couplage.

La composition peut encore comprendre, à titre d'additif, au moins un agent de mise en oeuvre textile jouant essentiellement un rôle de lubrifiant et/ou de tensioactif, et il est dans de nombreux cas nécessaire pour que la composition présente les fonctions d'un ensimage.

La proportion d'agent de mise en oeuvre textile est généralement comprise entre 0 et 40 % en poids de la composition, et de préférence 5 et 25 %.

L'agent de mise en oeuvre textile est généralement choisi parmi les esters gras tels que le laurate de décyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate de cétyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'isobutyle, le trioctanoate de triméthylolpropane et les mélanges à base d'huiles minérales.

A titre d'exemples de tensioactifs, on peut citer l'adipate d'éthylèneglycol, les dérivés d'alkylphénols tels que le nonylphénol éthoxylé et les dérivés de glycols tels que les polyéthylèneglycols ou les polypropylèneglycols de masse moléculaire inférieure à 2000.

La composition selon l'invention est généralement déposée sur les filaments de verre en une seule étape, par exemple dans les conditions du procédé décrit dans FR-A-2 817 548. Dans ce procédé, on applique la composition d'ensimage sur les filaments immédiatement avant qu'ils n'entrent en contact avec le cylindre, et éventuellement aussi après. L'application peut se faire de différentes manières, la plus utilisée étant la pulvérisation au moyen d'une buse ou plus généralement de deux buses se déplaçant en sens inverse l'une de l'autre suivant la génératrice du cylindre afin d'obtenir une répartition homogène sur l'ensemble de la nappe. De manière générale, il est préférable d'utiliser une composition d'ensimage ayant une viscosité inférieure ou égale à 120 x 10<sup>-3</sup> Pa.s (120 cP), et avantageusement comprise entre 50 et 100 x 10<sup>-3</sup> Pa.s (50 et 100 cP). Lorsque l'application se fait par pulvérisation, il est recommandé d'avoir une viscosité de l'ordre de 60 à 100 x 10<sup>-3</sup> Pa.s (60 à 100 cP). Une viscosité

J. Jupa.

5

10

15

20

25

30

supérieure n'est cependant pas rédhibitoire, la pulvérisation restant possible si l'introduction d'air dans la buse se fait avec un débit plus élevé.

Les filaments ensimés sont décollés du cylindre et coupés par le racle, puis ils forment une mèche qui est soit collectée sous la forme d'enroulements par l'intermédiaire de supports en rotation, par exemple des roulettes, soit déposée sur un support en translation pour former une nappe ou « mat », soit coupée en segments de longueur appropriée.

La verranne obtenue selon l'invention peut ainsi se trouver sous différentes formes après la collecte, par exemple sous la forme de bobines de rubans, de mèches assemblées ou de tresses, de « mats » ou de fils coupés.

La verranne revêtue de la composition d'ensimage présente une bonne aptitude au dévidage et elle est facilement manipulable, les filaments restant parfaitement cohésifs. Notamment, les enroulements à bords droits conservent leurs caractéristiques dimensionnelles et ne sont pas déformés.

En règle générale, la verranne est revêtue d'une quantité d'ensimage telle qu'elle présente une perte au feu inférieure à 2 %, de préférence inférieure à 1 %, mieux encore inférieure à 0,85 %. De préférence, la perte au feu est supérieure à 0,3 %, et avantageusement supérieure à 0,6 %.

Les filaments de verre constituant la verranne ont un diamètre qui peut varier dans une large mesure, le plus souvent de 5 à 30, de préférence de 6 à 14  $\mu$ m. Ils peuvent être constitués de n'importe quel verre, le plus connu dans le domaine étant le verre E et le verre C.

Les enroulements obtenus sont ensuite disposés sur des palettes pour être expédiés vers les différents lieux où l'on tisse la verranne pour en faire notamment du revêtement mural, par exemple de la toile à peindre. La composition d'ensimage conforme à l'invention ne nécessite aucun séchage préalable des enroulements avant de procéder à l'emballage. Eviter le passage dans une étuve permet à la fois de réduire la consommation d'énergie et de limiter la manipulation des enroulements, et par conséquent de diminuer le coût de production.

Pour former la toile à peindre, on dispose les bobines de verranne sur des machines de tissage qui fonctionnent généralement à une cadence élevée, de l'ordre de 450 à 470 coups/minute. Avec la verranne revêtue de l'ensimage selon l'invention, il est possible d'utiliser des métiers à jet d'air qui fonctionnent avec une vitesse élevée (500 à 550 coups/minute voire davantage) et donc d'augmenter la

productivité tout en conservant un nombre de « casse » relativement faible. En outre, la verranne présente a un gonflant amélioré qui lui confère un meilleur pouvoir « couvrant » et permet d'obtenir un tissu homogène (sans « trous »).

Après tissage, la toile est enduite d'un apprêt de « finissage » destiné à lui donner une rigidité suffisante pour permettre la pose sur le support final. Il s'agit généralement d'une solution d'amidon ou d'une émulsion acrylique ou de PVA qui est appliquée sur la toile par imprégnation dans un bain. Il est nécessaire d'avoir une grande compatibilité entre l'ensimage et l'apprêt afin que la toile garde ses propriétés jusqu'à l'utilisation finale. La verranne selon l'invention présente un très bon niveau de compatibilité avec l'apprêt notamment du fait que la composition d'ensimage est apte à contenir une quantité d'agents tensioactifs élevée (jusqu'à 40 % en poids).

5

10

15

20

25

30

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Dans ces exemples, on utilise les méthodes suivantes pour la mesure des propriétés physiques et mécaniques de la verranne revêtue de la composition d'ensimage selon l'invention.

- La viscosité est mesurée sur un appareil BROOKFIELD RVT M2, à 20 ± 2°C et elle est exprimée en Pa.s.
- La tension de surface est mesurée à l'aide d'un tensiomètre à lame M3 commercialisé par PROLABO. Elle est exprimée en mN/m.
- La ténacité est évaluée par mesure de la force de rupture en traction dans les conditions suivantes. On utilise un dispositif constitué de deux poulies, d'un dynamomètre et d'un fil de traction relié à un moteur. La poulie supérieure (diamètre : 205 mm) et la poulie inférieure de plus faible diamètre sont distantes de 355 mm, les poulies étant disposées verticalement. La poulie inférieure est reliée à un dynamomètre, luimême relié au fil de traction mû par le moteur (vitesse : 350 mm/min.). La verranne est enroulée deux fois autour des poulies et le moteur est mis en marche. La mesure de la ténacité correspond à la valeur mesurée sur le dynamomètre lorsqu'il y a rupture de la verranne. La ténacité est exprimée en cN/tex.
- La perte au feu est mesurée selon la norme ISO 1887 et elle est exprimée en % en poids.

productivité tout en conservant un nombre de « casse » relativement faible. En outre, la verranne présente a un gonflant amélioré qui lui confère un meilleur pouvoir « couvrant » et permet d'obtenir un tissu homogène (sans « trous »).

La verranne présente généralement une ténacité supérieure à 4 cN/tex, de préférence supérieure à 7,5 cN/tex, permettant ainsi de former des tissus qui résistent bien aux traitements de peinture.

5

10

15

20

25

30

Après tissage, la toile est enduite d'un apprêt de « finissage » destiné à lui donner une rigidité suffisante pour permettre la pose sur le support final. Il s'agit généralement d'une solution d'amidon ou d'une émulsion acrylique ou de PVA qui est appliquée sur la toile par imprégnation dans un bain. Il est nécessaire d'avoir une grande compatibilité entre l'ensimage et l'apprêt afin que la toile garde ses propriétés jusqu'à l'utilisation finale. La verranne selon l'invention présente un très bon niveau de compatibilité avec l'apprêt notamment du fait que la composition d'ensimage est apte à contenir une quantité d'agents tensioactifs élevée (jusqu'à 40 % en poids).

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Dans ces exemples, on utilise les méthodes suivantes pour la mesure des propriétés physiques et mécaniques de la verranne revêtue de la composition d'ensimage selon l'invention.

- La viscosité est mesurée sur un appareil BROOKFIELD RVT M2, à 20 ± 2°C et elle est exprimée en Pa.s.
- La tension de surface est mesurée à l'aide d'un tensiomètre à lame M3 commercialisé par PROLABO. Elle est exprimée en mN/m.
- La ténacité est évaluée par mesure de la force de rupture en traction dans les conditions suivantes. On utilise un dispositif constitué de deux poulies, d'un dynamomètre et d'un fil de traction relié à un moteur. La poulie supérieure (diamètre : 205 mm) et la poulie inférieure de plus faible diamètre sont distantes de 355 mm, les poulies étant disposées verticalement. La poulie inférieure est reliée à un dynamomètre, lui-même relié au fil de traction mû par le moteur (vitesse : 350 mm/min.). La verranne est enroulée deux fois autour des poulies et le moteur est mis en marche. La mesure de la ténacité correspond à la valeur mesurée sur le dynamomètre lorsqu'il y a rupture de la verranne. La ténacité est exprimée en cN/tex.
- La perte au feu est mesurée selon la norme ISO 1887 et elle est exprimée en % en poids.

#### **EXEMPLE 1** (comparatif)

On forme une verranne constituée de 400 filaments de verre C de 11  $\mu$ m de diamètre en utilisant le dispositif décrit dans FR-A-2 817 548. Sur les filaments, immédiatement après qu'ils arrivent au contact du cylindre, on pulvérise une composition d'ensimage comprenant un mélange d'huiles minérales et de tensioactifs <sup>(1)</sup> ayant une viscosité égale à 80 x 10<sup>-3</sup> Pa.s (80 cP) et une tension de surface égale à 31,4 mN/m.

La nappe de filaments est décollée du cylindre et les filaments coupés sont rassemblés en verranne pour former une bobine.

L'évolution de la ténacité de la verranne extraite de la bobine en fonction du temps est donnée dans la figure 1. La ténacité initiale est égale à 2,6 cN/tex et à 3 cN/tex après 10 jours.

La perte au feu est égale à 0,5 %.

#### **EXEMPLE 2**

5

10

20

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

•	mélange d'huiles minérales et de tensioactifs (1)	· ·	42
0	acide linoléique		42
•	alcool laurique éthoxylé (4 OE) (2)	•	16

La viscosité de la composition est égale à 70 x 10<sup>-3</sup> Pa.s (70 cP).

La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 2,6 cN/tex et égale à 3,9 cN/tex après 10 jours.

#### EXEMPLE 3

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

acide linoléique
palmitate d'isopropyle
40

La viscosité de la composition est égale à 44 x 10<sup>-3</sup> Pa.s (44 cP).

La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 2,7 cN/tex et égale à 5,4 cN/tex après 10 jours.

#### **EXEMPLE 4**

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

• mélange d'huiles minérales et de tensioactifs (1)

15

		11		
	9	acide linoléique		20
	8	palmitate d'isopropyle		15
	•	polyuréthane aromatique hexaacrylate (masse moléculaire : 10	)OO) <sup>(3)</sup>	20
	•	alcool laurique éthoxylé (4 OE) <sup>(2)</sup>		15
5	8	NMP		15
	La	a viscosité de la composition est égale à 105 x 10 <sup>-3</sup> Pa.s (105 cF	').	
:	La	a verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale é	gale à	2,7
	cN/tex et	tégale à 8,1 cN/tex après 10 jours.		
	E	KEMPLE 5		
10	Or	n procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'	ensima	age
	compren	ant (en pourcentage pondéral) :		
	•	acide linoléique	25	
	•	polybutadjène à terminaisons hydroxyles <sup>(4)</sup>	25	
		(masse moléculaire : 2800)		
15	•	palmitate d'isopropyle	12,5	
	•	alcool laurique éthoxylé (4 OE) (2)	12,5	•
	•	NMP	25	
	La	viscosité de la composition est égale à 120 x 10 <sup>-3</sup> Pa.s (120 d	P) et u	ıne
	tension d	le surface égale à 34,7 mN/m.		
20	La	l verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale éq	gale à	1,6
	cN/tex et	égale à 7,5 cN/tex après 10 jours, et une perte au feu de 0,72 %	ó.	
	<u>E</u> )	KEMPLE 6		
	Or	n procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'	ensima	ige
	compren	ant (en pourcentage pondéral) :		
25	•	acide linoléique	25	
	9	polybutadiène à terminaisons hydroxyles <sup>(5)</sup>	20	
		(masse moléculaire : 1220)		
	•	palmitate d'isopropyle	15	
	•	alcool laurique éthoxylé (4 OE) (2)	15	
30	•	mélange d'esters méthyliques d'acides		
		1-4		

La viscosité de la composition est égale à 64 x 10<sup>-3</sup> Pa.s (64 cP) et une tension de surface égale à 32,8 mN/m.

25

adipique, succinique et glutarique (6)

La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 2,5 cN/tex et égale à 8,0 cN/tex après 10 jours, et une perte au feu de 0,4 %.

#### EXEMPLE 7

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

	<ul> <li>acide linoléique</li> </ul>	20
•	<ul> <li>polybutadiène à terminaisons hydroxyles (5)</li> </ul>	20
	(masse moléculaire : 1220)	
	<ul> <li>agent textile à base d'huiles minérales <sup>(7)</sup></li> </ul>	20
10.	alcool laurique éthoxylé (4 OE) (2)	15
	<ul> <li>mélange d'esters méthyliques d'acides</li> </ul>	
	adipique, succinique et glutarique <sup>(6)</sup>	25

La viscosité de la composition est égale à 68 x 10<sup>-3</sup> Pa.s (68 cP) et une tension de surface égale à 32,5 mN/m.

L'évolution de la ténacité de la verranne extraite de la bobine en fonction de la durée de stockage, sans séchage préalable, est donnée dans la figure 1. La ténacité initiale est égale à 3,2 cN/tex et à 9,5 cN/tex après 10 jours, et une perte au feu de 0,6 %.

#### **EXEMPLE 8**

15

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

	acide linoléique	20
	<ul> <li>polybutadiène à terminaisons hydroxyles (5)</li> </ul>	20
	(masse moléculaire : 1220)	
25	<ul> <li>2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (8)</li> </ul>	20
•	<ul> <li>alcool laurique éthoxylé (4 OE)</li> </ul>	15
	<ul> <li>mélange d'esters méthyliques d'acides</li> </ul>	
	adipique, succinique et glutarique <sup>(6)</sup>	25

La viscosité de la composition est égale à 68 x 10<sup>-3</sup> Pa.s (68 cP) et une 30 tension de surface égale à 32,7 mN/m.

La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 3,1 cN/tex et égale à 9,2 cN/tex après 10 jours, et une perte au feu de 0,81 %.

#### EXEMPLE 9

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

	acide linoléique	12,5	
5	<ul> <li>polybutadiène à terminaisons hydroxyles (5)</li> </ul>	20	
	(masse moléculaire : 1220)		
		27,5	
	<ul> <li>alcool laurique éthoxylé (4 OE)</li> </ul>	15	
	<ul> <li>mélange d'esters méthyliques d'acides</li> </ul>		
10	adipique, succinique et glutarique (6)	25	

La viscosité de la composition est égale à 62 x 10<sup>-3</sup> Pa.s (62 cP) et une tension de surface égale à 32,2 mN/m.

La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 3,2 cN/tex et égale à 8,5 cN/tex après 10 jours, et une perte au feu de 0,25 %.

#### EXEMPLE 10

15

30

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition d'ensimage comprenant (en pourcentage pondéral) :

	<ul> <li>acide linoléique</li> </ul>	20
	<ul> <li>polybutadiène à terminaisons hydroxyles <sup>(5)</sup></li> </ul>	18
20	(masse moléculaire : 1220)	
	<ul> <li>2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (8)</li> </ul>	17
	<ul> <li>alcool laurique éthoxylé (4 OE) (2)</li> </ul>	15
•	<ul> <li>mélange d'esters méthyliques d'acides</li> </ul>	
	adipique, succinique et glutarique <sup>(6)</sup>	25
25	<ul> <li>gamma-méthacryloxypropyl triméthoxysilane <sup>(9)</sup></li> </ul>	7
	<ul> <li>gamma-glycidoxypropyl triméthoxysilane (10)</li> </ul>	3

La viscosité de la composition est égale à 59 x 10<sup>-3</sup> Pa.s (59 cP) et une tension de surface égale à 32,7 mN/m.

La verranne extraite de la bobine présente une ténacité initiale égale à 2,7 cN/tex et égale à 10,0 cN/tex après 10 jours, et une perte au feu de 0,65 %.

Les exemples qui précèdent montrent que l'ajout d'acide gras insaturé a pour effet d'améliorer la ténacité de la verranne, cet effet étant attribué à la transformation des liaisons éthyléniques. Si la ténacité initiale mesurée immédiatement après le bobinage de la verranne reste similaire à celle que l'on

obtient avec un ensimage de référence (exemple 1), de l'ordre de 3 cN/tex, en revanche elle évolue au cours du temps. Après 10 jours, l'accroissement de la ténacité varie de 50 % (exemple 2) à 200 % (exemple 4) alors qu'il reste faible pour l'ensimage de référence (13 % pour l'exemple 1).

Les exemples 5 à 10 montrent que l'effet de l'acide gras insaturé est renforcé lorsqu'on ajoute un polymère à terminaisons hydroxyles. Une valeur de la ténacité plus de 3 fois supérieure à celle de l'ensimage de l'exemple 1 est notamment obtenue dans les exemples 7, 8 et 10. En outre, il est intéressant de noter que le polymère contribue à rendre la composition d'ensimage plus stable. Cet effet est visible en particulier pour la composition de l'exemple 4 qui, bien que conférant à la verranne un bon niveau de résistance à la traction, est instable et nécessite d'être mise en œuvre rapidement. Par comparaison, la composition des exemples 7, 8 et 10 associant la même teneur en acide gras insaturé et un polymère reste stable, avec en outre une ténacité accrue.

L'augmentation de la ténacité obtenue avec la composition d'ensimage conforme à l'invention ne se fait pas au détriment des autres propriétés que sont la tension de surface et la viscosité, ces dernières étant comparables à celles de la composition de référence.

Par ailleurs, on a constaté que la composition d'ensimage selon l'invention a pu être pulvérisée sans générer de brouillard et que la verranne obtenue est aisément manipulable : elle se dévide facilement et présente une amélioration de la ténacité pour une perte au feu relativement faible, c'est-à-dire inférieure à 0,85 %.

5

10

15

20

<sup>25</sup> (1) commercialisé sous la référence « Smotilon VS 12 »

<sup>(2)</sup> commercialisé sous la référence « Simulsol P4 »

<sup>(3)</sup> commercialisé sous la référence « Ebecryl 220 »

<sup>(4)</sup> commercialisé sous la référence « PolyBd R 45 HT »

<sup>(5)</sup> commercialisé sous la référence « PolyBd R 20 LM »

<sup>(6)</sup> commercialisé sous la référence « Dibasic Ester » **30** .

<sup>(7)</sup> commercialisé sous la référence « Torfil LA 4 »

<sup>(8)</sup> commercialisé sous la référence « Texanol »

<sup>(9)</sup> commercialisé sous la référence « Silquest Si A 174 »

<sup>(10)</sup> commercialisé sous la référence « Silquest Si A 187 »

par la société GOLDSCHMIDT

par la société SEPPIC

par la société UNION CHIMIQUE BELGE

par la société ATOFINA

par la société ATOFINA

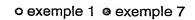
par la société Du Pont

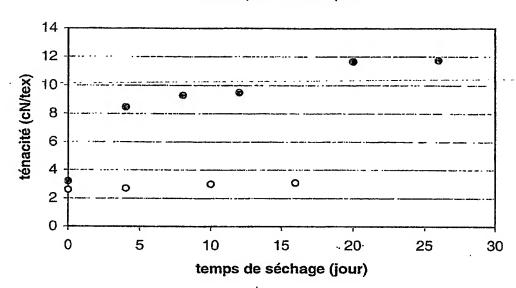
par la société LAMBERT!

par la société EASTMAN

par la société WITCO OSI

par la société WITCO OSI





5 FIGURE 1

#### REVENDICATIONS

1. Fil de verre, en particulier une verranne, revêtu d'une composition d'ensimage constituée d'une solution comprenant au moins un acide gras renfermant au moins deux liaisons éthyléniques.

5

10

15

20

25

30

- 2. Fil de verre selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide gras renferme 10 à 24 atomes de carbone, de préférence 14 à 22.
- 3. Fil de verre selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acide gras est choisi parmi les acides gras à chaîne linéaire.
- 4. Fil de verre selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'acide gras répond à la formule

$$H_3C-A$$
  $CH_2-CH=CH$   $B-COOH$ 

dans laquelle A et B représentent une chaîne hydrocarbonée, et le nombre total d'atomes de carbone dans les chaînes A et B varie de 2 à 16.

- 5. Fil de verre selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'acide renferme 18 à 22 atomes de carbone et satisfait à la formule ci-dessus dans laquelle
- $A = -(CH_2)_x$ , x étant un nombre entier variant de 0 à 6, de préférence égal à 0, 3 ou 6,
  - $B = -(CH_2)_y$ , y étant un nombre entier variant de 2 à 11.
- 6. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la composition comprend en outre au moins un polymère portant une ou plusieurs fonctions réactives hydroxy, époxy et/ou amine.
- 7. Fil de verre selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère a une masse moléculaire au moins égale à 300, et de préférence inférieure à 3000.
- 8. Fil de verre selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le polymère est un polybutadiène à terminaisons hydroxyles ou amines.
- 9. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la teneur en acide gras est supérieure ou égale à 5 %, de préférence supérieure ou égale à 8 % en poids de la composition.

- 10. Fil de verre selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la teneur en polymère représente jusqu'à 40 % en poids de la composition, de préférence 5 à 30 %, et avantageusement 8 à 25 %.
- 11. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la composition d'ensimage comprend en outre au moins un solvant dans une proportion comprise entre 0 et 30 % en poids de la composition.

5

15

20

25

30

- 12. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la composition comprend en outre au moins un agent de couplage dans une proportion comprise entre 0 et 20 % en poids.
- 13. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la composition comprend au moins un agent de mise en oeuvre textile dans une proportion comprise entre 0 et 40 %.
  - 14. Composition d'ensimage pour fil de verre, en particulier une verranne, constituée d'une solution contenant moins de 5 % d'eau et comprenant au moins un acide gras renfermant au moins deux liaisons éthyléniques.
  - 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité inférieure ou égale à 120 x 10<sup>-3</sup> Pa.s, de préférence comprise entre 50 et 100 x 10<sup>-3</sup> Pa.s.
  - 16. Composition selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisée en ce que la teneur en acide gras est supérieure ou égale à 5 %, de préférence supérieure ou égale à 8 % en poids de la composition.
  - 17. Composition selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un polymère portant une ou plusieurs fonctions réactives hydroxy, époxy et/ou amine.
  - 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange d'acide linoléique et de polybutadiène à terminaisons hydroxyles.
    - 19. Procédé de fabrication de fils de verre ensimés, notamment de verranne, selon lequel on étire une multiplicité de filets de verre fondu s'écoulant d'une multiplicité d'orifices et on les enroule sous forme de nappe sur un cylindre en rotation situé sensiblement à la verticale de la filière, on décolle la nappe et on coupe les filaments au moyen d'un racle et on rassemble lesdits filaments pour former une verranne, ledit procédé consistant à déposer à la surface des

filaments, avant qu'ils n'entrent en contact avec le cylindre, une composition d'ensimage selon l'une des revendications 14 à 18.

- 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le dépôt de la composition d'ensimage est effectué par pulvérisation.
- 21. Utilisation du fil selon l'une des revendications 1 à 13 pour former un tissu, notamment une toile à peindre.

5

22. Tissu en verre, caractérisé en ce qu'il comprend une verranne selon l'une des revendications 1 à 13 et en ce que ladite verranne a une ténacité supérieure à 4 cN/ tex, de préférence supérieure à 7,5 cN/tex.







Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

#### DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08

#### DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° J. . / J. .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

elephone: 01 53 04 53	04 Telecopie : 01 42 93 59 50	Ce	imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	08 113 W /260899	
Vos références pour ce dossier (facultatif)		PaC4 2002044 FR			
N° D'ENREGISTI	REMENT NATIONAL	0200	368	5	
TITRE DE L'INVE	NTICN (200 caractères ou esp				
		RRANNE, PROC	EDE UTILISANT CETTE COMPOSITION ET PRODU	TTS	
LE(S) DEMANDE	UR(S):				
130, avenue des F-73000 CHAM FRANCE	BERY			·	
DESIGNE(NT) E utilisez un form	N TANT QU'INVENTEUR( ulaire identique et numér	S) : (Indiquez en otez chaque page	haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de tröis en indiquant le nombre total de pages).	inventeurs,	
Nom		MOIREAU			
Prénoms		Patrick			
Adresse	Rue	Vernay			
	Code postal et ville	73190 C	URIENNE		
Société d'apparte	nance (facultatif)			<del></del>	
Nom		BERTHEREAU			
Prénoms	·	Anne			
Adresse	Rue	251, avenue des Thermes			
	Code postal et ville	73190 C	HALLES LES EAUX		
Société d'apparte	nance (facultatif)				
Nom					
Prénoms					
Adresse	Rue				
	Code postal et ville				
Société d'apparte	nance (facultatif)				
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)  Patricia CHOSSON Pouvoir N°422-5/S.006					

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

#### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.